

⑫ 公開特許公報(A) 平2-57167

⑥Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭公開 平成2年(1990)2月26日

A 23 L 3/28
3/3445
A 61 L 2/10
B 65 B 55/08
55/10

E

7329-4B
7329-4B
7305-4C
6902-3D
6902-3D

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全6頁)

⑭発明の名称 殺菌法

⑰特 願 平1-113611

⑱出 願 平1(1989)5月2日

優先権主張 ⑳1988年5月5日㉑イギリス(GB)㉒8810603.4

⑲発 明 者 ヘルジェ・ペー・カス ノールウエー国コルボート 1410 インジエルコルベイエ
トベルグ ン 65
⑲発 明 者 ニゲル・チャント 英国ハートフォード州エスジー5・4デイワイ, ストット
フォールド市モーブレークレセント 38
⑲出 願 人 エロバツク・ジステム スイス国グラツトブルツグ 8152 フルクホツフストラー
ズ・アクチエンゲゼル セ 39
シャフト
⑲代 理 人 弁理士 木村 正巳 外1名

明 細 書

1 発明の名称

殺菌法

2 特許請求の範囲

1 微生物に実質的に不活性ガスでなる雰囲気を通して紫外線を照射して該微生物を生存不能にする殺菌法において、前記微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用することを特徴とする、殺菌法。

2 請求項1記載の方法において、さらに、過酸化水素の存在下で前記微生物に紫外線を照射する工程を包含する、殺菌法。

3 請求項1記載の方法において、さらに、低濃度の過酸化水素の存在下で前記微生物に紫外線を照射し、該微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と過酸化水素との相乗効果を利用する工程を包含する、殺菌法。

4 請求項2又は3記載の方法において、包装材の表面上で前記微生物に紫外線を照射する、殺菌法。

5 物質に存在する微生物に実質的に不活性ガスでなる雰囲気を通して紫外線を照射して微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用する方法によって殺菌したことを特徴とする物質。

6 微生物に主として該微生物を殺す波長帯の紫外線を照射して該微生物を生存不能にする殺菌法において、オゾンが存在下で前記微生物に紫外線を照射することを特徴とする、殺菌法。

7 請求項6記載の方法において、前記波長帯が220ないし330nmである、殺菌法。

8 請求項6又は7記載の方法において、水分が存在する条件下で前記微生物に紫外線を照射する、殺菌法。

9 請求項8記載の方法において、水分を水の噴霧又は水蒸気の導入によって供給する、殺菌法。

10 請求項6-9のいずれか1項に記載の方法において、包装材の表面上で前記微生物に紫外線を照射する、殺菌法。

11 請求項 6-10 のいずれか 1 項に記載の方法において、過酸化水素が存在する条件下で前記微生物に紫外線を照射する、殺菌法。

12 請求項 6-10 のいずれか 1 項に記載の方法において、さらに、低濃度の過酸化水素の存在下で前記微生物に紫外線を照射し、該微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と過酸化水素との相乗効果を利用する工程を包含する、殺菌法。

13 請求項 6-12 のいずれか 1 項に記載方法において、前記微生物を生存不能にするに当たり、微生物に紫外線を照射して、紫外線照射とオゾンとの相乗効果を利用する、殺菌法。

14 物質に存在する微生物に主として該微生物を殺す波長帯の紫外線を照射すると共に、紫外線の照射をオゾンの存在下で行う方法によって殺菌したことを特徴とする物質。

15 微生物に実質的に空気以外でなる雰囲気を通して紫外線を照射して該微生物を生存不能にする殺菌法において、前記微生物を生存不能に

するに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用することを特徴とする、殺菌法。

3 発明の詳細な説明

本発明は殺菌法及び該方法によって殺菌した物質に係る。該方法は一般的に広く利用されるが、特に包装の分野で利用される。

米国特許第 4,122,124 号は、可視光線に対しては不透明であって、紫外線に対しては透明であるプラスチック容器に、殺菌した食品を充填することからなる殺菌した食品の包装方法及び包装システムを開示している。この方法では、容器は開放されており、食品は、準備中及び冷却、乾燥された不活性の殺菌ガス(好ましくは窒素、二酸化炭素又はそれらの混合物)でなる雰囲気チャンパー内にある間、水の凝固点よりもわずかに高い温度に冷却される。チャンパー内において、容器を通して伝わる紫外エネルギーを不活性ガス及び食品に照射する。チャンパー内で容器を閉止し、これにより、容器内において水の凝固点よりもわずかに高い温度で長期間保存する間、食品の表面を

-3-

不活性雰囲気に維持する。

窒素及び／又は二酸化炭素を導入する目的は、容器の周囲及び該容器内の食品の周囲から空気及びこれにより酸素を除去すると共に、容器の周囲及び食品の周囲から水蒸気を除去し、これら表面での凝縮を防止することにある。

米国特許第 3,769,517 号は、制限された雰囲気下で紫外線による生成物の処理を行う装置であって、処理される生成物の通路用の入口開口及び出口開口を有するチャンパー、1 又はそれ以上の紫外線ランプ及び有孔パネルによって分離されたチャンパー内の少なくとも 1 のガスリザーバーを包含してなる装置を開示している。この装置において、ガス(たとえば窒素又は窒素／酸素混合物)はリザーバーに導入され、有孔パネルを通過し、処理される生成物の通路及びその周囲を流動する。

窒素雰囲気(単独で使用される場合)を再度使用して、生成物の周囲から空気及びこれにより酸素を除去する。窒素は、処理中における燃焼又は爆発の可能性及びオゾンの発生の如き危険を低減す

-4-

る。

西独国特許第 2220065A は、多細胞性動物細胞、特にインビトロの哺乳動物細胞の生育を助ける栄養培地の殺菌に当たり高エネルギー電離線照射を利用することを開示している。

このような電離線の利用は、照射源からオペレーターをかなり厳格に隔離することが必要であるため、紫外線の利用に比べて非常に煩雑である。酸素の存在による培地中の栄養源の劣化を回避するため、不活性ガス(たとえば窒素又はヘリウム)を使用して栄養培地の雰囲気から空気及びこれにより酸素を除去する。この不活性ガスは、栄養培地を水分から隔離して、照射の間、該栄養培地を完全に乾燥しておく役目をも果たす。

特開昭 60-153982 号は、紫外線を照射しながら、溶解オゾンを含む水を被処理物質の表面上に流動させることによって該被処理物質の表面から汚染化合物を除去する方法を開示している。かかる水は溶解オゾン又はオゾン化ガスの泡を含有する。

汚染物質が有機化合物である場合、該処理によって汚染物質は部分的に酸化され、アルデヒド、ケトン及びカルボン酸を生成し、水によって除去される。汚染化合物が無機化合物である場合には、水中に溶解又は分散され、除去される。

オゾンは紫外線照射の下で分解し、活性酸素、ヒドロキシル基及び過酸化水素を生成する。これらの基は高活性度を有するものであり(ただし、寿命は短い)、処理の結果、表面上でこれらの基が生成され、最も効果的に実施される。紫外線の照射によって汚染物質の反応性が増加し、該化合物は小さい粒子に及びさらに親水性の組成に分解されるため、洗浄効果がさらに促進される。洗浄時間を長くすること及び溶解するオゾンの濃度を高くすることにより洗浄効果も増大する。オゾン発生における酸素の使用はオゾン濃度を上昇させ、洗浄効果を高める。

このような処理は、物質表面からの汚染物質の除去に関するものであって、微生物を生存不能にする殺菌に関するものではない。

-7-

頂部で開口に導かれる。オゾン分解促進紫外線ランプが入口及び出口エンクローサー空間に設置されており、入口及び出口エンクローサー空間を通過して周囲雰囲気へ逃れる空気中のオゾンの分解を促進する。

瓶を間接的に殺菌することを目的として使用される紫外線は、主としてオゾンを発生させる波長帯の照射波長を有するものであって、微生物を殺す波長帯の照射波長を有するものではない。主として微生物を殺す波長帯の紫外線が使用されることがあるが、微生物を生存不能にするために使用されるものではなく、単に生成後にオゾンを劣化させるために使用されるものである。

スイス国特許第387,881号には、エンクローサー内において、被殺菌物質に対して(1)殺菌剤(たとえば Methanogene、トリオキシメチレン及び Aldylene)の蒸気、(2)波長185nmで照射するランプによってエンクローサー内で発生されたオゾン、及び(3)波長253.7nmの紫外線を同時に作用させる殺菌システムが開示されている。

-9-

米国特許第4,309,388号は、中央の殺菌エンクローサー空間及びその対向する両端でエンクローサーの外部に水平方向で開口する近接する入口及び出口エンクローサー空間の頂部、底部及び側部を包囲するエンクローサーを包含してなる殺菌装置を開示している。連続移動コンベアが、殺菌されるべき頂部が開口したガラス瓶を運び、水平方向でエンクローサーの入口エンクローサー空間、殺菌エンクローサー空間及び出口エンクローサー空間を通過させる。殺菌エンクローサー空間は隔壁によって分画されており、上方コンパートメントは、その底部で下方コンパートメントに開口し、殺菌エンクローサー空間の下方コンパートメントを通過する瓶の開口頂部の通路の直上に位置する。オゾン発生ランプが上方コンパートメントに設置されており、下方及び上方コンパートメントの間でブロワーによって上方コンパートメントの開口を通して下方コンパートメントに空気を循環させ、これにより、上方コンパートメントで発生されたオゾンは下方コンパートメント内を移動する瓶の

-8-

該スイス国特許第387,881号では、オゾンの1次作用は特にシステムのオペレーターのためのものであり、殺菌剤蒸気の消臭及び殺菌剤からのかせい度の除去(ただし、毒性を変化させない)にある。この1次作用は、紫外線照射の結果、オゾンだけでなく殺菌剤蒸気の殺菌作用の活性化が生ずるとの2次作用に伴われる。

特開昭62-176595号は、有機物質を含有する廃水と共に過酸化水素を含有する混合物にオゾン化した水を添加し、該混合物に紫外線を照射することによる低分子量有機物質の分解法を開示している。しかし、この方法も微生物の殺菌を目的とするものではない。

米国特許第4,366,125号によれば、殺菌される長いシート状の物質を、低濃度の H_2O_2 ミスト(粒子サイズ約 $10\mu m$ の滴状)でなる雰囲気中を室温において約1秒間通過させ、ついでシート状物質の対向する表面を照射するよう配置した紫外線ランプによって約1秒間照射し、これにより、これら2つの殺菌工程の組合せによって生じた相乗効果

-10-

の結果として該シート状物質を殺菌している。

本発明の1態様によれば、微生物に実質的に不活性ガスでなる雰囲気を通して紫外線を照射して該微生物を生存不能にする殺菌法において、前記微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用することを特徴とする殺菌法を提供する。

本発明の第2の態様によれば、物質に存在する微生物に実質的に不活性ガスでなる雰囲気を通して紫外線を照射して微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用する方法によって殺菌した物質を提供する。

発明者らは、相乗効果が得られるか否かを確認する目的で実施したテストにおいて、これら相乗効果が実際に得られることを見出し、本発明に至った。予じめ定めた条件下で、かかる不活性ガス雰囲気を通して紫外線を照射することによって得られる効果が、微生物を生存不能にすることに関して、同じ条件下で同一の雰囲気に微生物を置くことによる効果と、同じ条件下で空気雰囲気を通し

て微生物に紫外線を照射することによる効果との和よりも大きいものであることを見出した。従って、発明者らは、空気の代わりに不活性ガスを使用することにより微生物に対する紫外線の殺菌効力を改善するものであると確信している。

本発明の第3の態様によれば、微生物に主として該微生物を殺す波長帯の紫外線を照射して該微生物を生存不能にする殺菌法において、オゾンの存在下で前記微生物に紫外線を照射することを特徴とする殺菌法を提供する。

本発明の第4の態様によれば、物質に存在する微生物に主として該微生物を殺す波長帯の紫外線を照射すると共に、紫外線の照射をオゾンの存在下で行う方法によって殺菌した物質を提供する。

発明者らは、空気中での使用に代わりオゾン雰囲気で紫外線を使用することによって、改善された微生物の殺菌効率が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明の第5の態様によれば、微生物に実質的に空気以外でなる雰囲気を通して紫外線を照射し

-11-

て該微生物を生存不能にする殺菌法において、前記微生物を生存不能にするに当たり、紫外線照射と前記雰囲気との相乗効果を利用することを特徴とする殺菌法を提供する。

この明細書では、「不活性ガス」は、殺菌の分野で使用される紫外線にさらされることによって実質的に劣化しないガス又はガス混合物をいう。

該不活性ガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン及びキセノンでなる群から選ばれる。中でも、窒素は相対的に安価であり、好適である。

さらに、この明細書において、「オゾン」は十分な量のO₃基及びヒドロキシ基でなるガスをいう。

使用されるオゾンは、好ましくは、空気を減圧紫外域でホトフラックス(photoflux)することによって生成される。この方法では、光子は8-10 eVを有し、酸素成分のみをイオン化して、ガス相の各種活性化酸素化合物を生成する。かかる活性化酸素は、有利には、Water Management A/S製のPHOTOZONEランプによって生成されたPHOTOZONE

-12-

ガスである。

該活性化酸素は、電極間で高電圧(8000-10000ボルト)を使用する従来の方法で生成されるオゾンよりも比較的大きい酸化能力を有し、従って、ヒドロキシル基の割合が高いため、より強い殺菌能力を有する。

本発明は、特に、食品と接触する表面の殺菌に有効である。かかる表面は、壁、シート、フィルム、カップ及びカートンの内表面である。充填用カートンの内表面としては、たとえば内側及び外側にプラスチックコーティングを有する板紙製(又は板紙及びアルミホイル製、又は板紙及びポリマー製)カートンの液体接触表面がある。該液体は、たとえばロングライフミルク又はオレンジジュースである。

不活性ガス雰囲気又はオゾン雰囲気においてカートンの食品接触表面に紫外線を照射して行ったテストでは、紫外線照射と不活性ガスとの相乗効果、又は紫外線照射とオゾンとの相乗効果を示した。

本発明の重要な利点は、公知の殺菌法よりもかなり短い処理時間で所望の殺菌効果を達成できることにある。

カートの食品接触表面に不活性ガス又はオゾン雰囲気下で紫外線を照射するだけでなく、 H_2O_2 を予め噴霧して行ったテストでは、さらに相乗効果を発揮し、処理時間を改善できる。

本発明がさらに明確に理解され、容易に実施されるように、公知の殺菌法及び本発明による殺菌法に係る実施例について述べる。

実施例 1-8

第1表に示す各実施例は、各種の一連のテストに係るものであり、バシラス・サチリス・バル・グロビギー(*B. subtilis* var. *globigii*) (B-17)を各種雰囲気下で紫外線照射(UV-C)(254nm)、2% H_2O_2 及び/又は加熱処理した際の殺菌効果を示すものである。いずれの実施例においても、初めに「空気」の表示があるが、これは初期の雰囲気を表示するものであり、その後、水蒸気、 N_2 、又はオゾンの導入によって排出されない限り及び排出

されるまで残留し、一方、 N_2 又はオゾンも水蒸気によって排出されない限り及び排出されるまで残留する。

切妻形の頂部を有するアルミホイルライニングカートン(頂部を閉止していない)においてテストを行った。UV-C光源及び H_2O_2 スプレーノズルの先端からカートの底までの間隔は最大28cmである。

テストに先立ちカートン当たり約 10^8 胞子のレベルでカートンに胞子懸濁液を接種した。カートン上の胞子を測定するため、平板分離法によるすすぎを行った。

各種の組合せで処理を行った後、カートンをクリックーゼで処理して残留する H_2O_2 を除去した。ついで、カートンを、その内側で栄養培地で覆い、生存する細菌を計数するためインキュベートした。

テストの条件及び処理時間を結果と共に第1表に示す。各実施例における各処理を正確な順序で表示している。

-15-

-16-

第 1 表

実施例	処 理	接種量	減少度
1A	空気+UV-C 254nm(6秒)	5.9×10^5	4.0
2A	空気+ N_2 (31)	5.9×10^5	<0
3A	空気+ N_2 (31)+UV-C 254nm(6秒)	5.9×10^5	4.5
1B	空気+UV-C 254nm(6秒)	6.3×10^4	3.4
2B	空気+ N_2 (31)	6.3×10^4	<0
3B	空気+ N_2 (31)+UV-C 254nm(6秒)	6.3×10^4	4.0
4A	空気+2% H_2O_2 (150秒)+UV-C 254nm(12秒)	3.9×10^6	<0
4B	空気+2% H_2O_2 (150秒)+ N_2 (31)+UV-C 254nm(3秒)	3.9×10^6	4.0
5A	空気+2% H_2O_2 (150秒)+UV-C 254nm(3秒)+加熱150°C(2.6秒)	2.7×10^6	5.3
5B	空気+2% H_2O_2 (150秒)+ N_2 (31)+UV-C 254nm(3秒)+加熱150°C(2.6秒)	2.7×10^6	5.8
6A	空気+2% H_2O_2 (150秒)+UV-C 254nm(3秒)+水蒸気(3秒)	3.0×10^6	5.2
6B	空気+2% H_2O_2 (150秒)+ N_2 (31)+UV-C 254nm(3秒)+水蒸気(3秒)	3.0×10^6	5.7
6C	空気+2% H_2O_2 (150秒)+ N_2 (31)+UV-C 254nm(3秒)+加熱150°C(2.6秒)+水蒸気(3秒)	3.0×10^6	6.4
7A	空気+オゾン(31)	6.2×10^6	<1.0
7B	空気+ H_2O (150秒)+オゾン(31)	6.2×10^6	<1.0
7C	空気+ H_2O (150秒)+オゾン(31)+UV-C 254 nm(9秒)	6.2×10^6	4.4
7D	空気+2% H_2O_2 (150秒)+オゾン(31)+UV-C 254nm(9秒)	6.2×10^6	5.5
8A	空気+オゾン(31)+UV-C 254nm(3秒)+加熱150°C(2.6秒)	2.7×10^6	3.8
8B	空気+2% H_2O_2 (150秒)+オゾン(31)+UV-C 254nm(3秒)+加熱150°C(2.6秒)	2.7×10^6	5.3

-17-

各実施例において、カートンに N_2 (2.4ℓ/秒で供給)を1.6秒間フラッシュし、又はPHOTOZONEガス(0.8ℓ/秒で供給)を5.0秒間フラッシュした。

実施例1A-3Aは、 N_2 雰囲気を通してのUV-Cの相乗効果を示す。実施例1B-3Bも同じである。実施例4A及び4Bは、 H_2O_2 ミストの導入直後に導入した N_2 雰囲気を通してのUV-Cの相乗効果を示す。実施例5A及び5Bは、後者の相乗効果が最後に加熱処理を行うことによって維持されることを示す。実施例6A-6Cは、相乗効果が、最後に水蒸気を導入した場合、又は加熱し、ついで水蒸気を導入した場合にも維持されることを示す。

実施例7A-7Dは、湿ったオゾン雰囲気を通してのUV-Cによって非常に改善された結果が得られること、及び水を噴霧する代わりに H_2O_2 を噴霧することによってさらに改善された結果が得られることを示す。実施例8A及び8Bは、乾燥したオゾン雰囲気を通してのUV-Cと比べて H_2O_2 を予め添加することによって改善された結果が得られることを示す。

なお、実施例1A, 1B, 4A, 5A及び6Aは公知の処理法に係り、一方、実施例3A, 3B, 4B, 5B, 6B, 6C, 7C, 7D, 8A及び8Bは本発明の処理法に係る。各実施例について示した処理は一時的よりもむしろ連続したものである。

紫外線に対して高度の耐性を有するものとして知られているアスペルギルス・ニーガー (*Aspergillus niger*) の孢子についてもテストを行った。これらのテストについては、上述の結果が正当なものであることを示すためのコントロールとして実施した。

実施例 9 及び 10

これらの実施例は、アスペルギルス・ニーガーの孢子懸濁液で覆った表面に関して、好適な処理(すなわちUV-C(254nm)、2% H_2O_2 、加熱及び窒素雰囲気)の殺菌効果を示す。

テストの操作法は上述の実施例1-8の場合と同様である。アスペルギルス・ニーガーの孢子懸濁液をカートンの内表面に接種した。条件及び孢子の殺菌率を第2表に示す。

-13-

トのランプGHL 400-2 及び3セットの照射機 GE 4201でなる照射装置IWASAKI(254nm UV-C)である。

オゾンはPHOTOZONEランプ(185nm UV-C)(Water Management A/S)によって生成される。

接種法及び微生物

バシラス・サチリス・バル・グロビギー(B-17)は、過酸化水素及び紫外線に対して高度に耐性であることが知られている。

微生物 10^6 を塗布したカートンの調製法は次のとおりである。約 $10^6/ml$ に希釈した懸濁液をカートン内に用量0.5mlで噴霧した。カートン内における残留量は約 10^6 である。ついで、カートンを1夜乾燥させ、3/4カートンについて、塗布されている実際の細菌数の確認を行った。強さ0.25のRinger溶液9mlをカートンに注入し、カートンを閉止し、激しく振とうし、約20秒後、溶液をカートンの底に集めた。ピペットで溶液1mlを取出し、さらに希釈した。

噴霧システム

1 μ Pure-Pak カートンについて優れた効果を

第 2 表

実施例	処理	接種量	減少度
9	空気 + 2% H_2O_2 (150mg) + N_2 (6秒) + UV-C 254nm (3秒) + 加熱 150°C (2.5秒)	7×10^5	3.7
10	同上	8×10^4	3.3

孢子の調製

アスペルギルス・ニーガーの孢子を麦芽エキス寒天培地に接種し、25°Cで1週間インキュベートした。

孢子を殺菌したループを使用して回収し、Tween 80を含有する強さ1/4のRinger溶液に懸濁させて濃度約 $10^5 - 10^6$ 孢子/mlとした。

孢子を綿棒によって表面に塗布した。カートンの表面を1夜乾燥させ、つづいて殺菌テストに供した。

バシラス・サチリス・バル・グロビギー B-17の孢子を育成させ、単離した。

UV-C源

UV-C源は、高強度滅菌器GHS 490145、9セッ

-20-

与えることが証明されている公知の装置を使用した。この装置はMetal Box plc から市販されているものである。

噴霧条件

入口空気圧力	= $6.4 kg/cm^2$
アトマイジング空気圧力	= $5.6 kg/cm^2$
バルス空気圧力	= $4.2 kg/cm^2$
タンク圧力	= $1.5 kg/cm^2$
排出空気圧力	= $1.05 kg/cm^2$
カートンの底からノズル先端までの間隔	= 270-280mm

H_2O_2 のスプレーを必要とするテストについては、これらの条件を基準とした。なお、カートン内において各種の H_2O_2 レベルを達成するため、噴霧時間のみを変更させた。

代理人 木 村 正 巳
(ほか1名)